



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-307771

(P 2 0 0 1 - 3 0 7 7 7 1 A)

(43) 公開日 平成13年11月2日 (2001. 11. 2)

(51) Int. Cl. ⁷

H01M 10/40

識別記号

F I

H01M 10/40

テームコード (参考)

A 5H029

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-121288 (P 2000-121288)

(22) 出願日 平成12年4月21日 (2000. 4. 21)

(71) 出願人 000000033

旭化成株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 三竿 貴史

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 大木 俊介

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

F ターム (参考) 5H029 AJ04 AJ05 AK03 AL02 AL06

AL07 AL08 AM02 AM07 BJ02

BJ14 CJ28 DJ09 HJ01 HJ02

HJ18

(54) 【発明の名称】 非水系二次電池

(57) 【要約】

【課題】 サイクル特性と放電保存特性とを同時に飛躍的に向上させた非水系二次電池を提供する。

【解決手段】 非水電解液は0.1重量%以上のビニレンカーボネートを電池作製後の最初の充電前の状態で含み、且つ、電池容器内に二酸化炭素を封入する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極、負極、その両極間に介装されたセパレーター、非水溶媒と溶質とからなる非水電解液、及びこれらが収納されている容器で構成される非水系二次電池において、該非水電解液は0.1重量%以上のビニレンカーボネートを電池作製後の最初の充電前の状態で含み、且つ、電池容器内に二酸化炭素を封入していることを特徴とする非水系二次電池。

【請求項2】 該非水溶媒はγ-ブチロラクトンを60体積%以上含み、且つ、該溶質は少なくともテトラフルオロホウ酸リチウムを含む1種以上のリチウム塩であることを特徴とする請求項1記載の非水系二次電池。

【請求項3】 電池作成後の最初の充電から60日以内に、3.9～4.2Vのある電圧値で1日～3週間の期間放置しておくことを特徴とする請求項1または2記載の非水系二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、サイクル特性と放電保存特性とを飛躍的に向上させた非水系二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年のノート型パーソナルコンピュータ、携帯電話に代表される電子機器の急激な普及により、充電により繰り返し使用の可能な非水系二次電池であるリチウムイオン二次電池が高いエネルギー密度をセールスポイントとして需要を大きく拡大している。リチウムイオン二次電池は一般的に、リチウムを吸蔵放出可能な正極と負極、及び非水溶媒に電解質としてリチウム塩を溶解してなる非水電解液とから構成されており、両極間をリチウムイオンが移動することによって充放電を行う機構をとっている。

【0003】このリチウムイオン二次電池の電池特性を向上させるために、種々の添加剤を電池内に加えるという試みがこれまでに検討されてきている。例えば、特開平7-176323号公報には、電解液中に二酸化炭素を溶存させて、サイクル寿命を向上させる技術が開示されている。しかしながら、二酸化炭素を含有させただけでは、保存特性、特に放電状態での保存特性が充分ではないということがわかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような従来技術の問題点を解決することを目的としたものであり、サイクル特性と同時に、優れた放電保存特性を発揮する非水系二次電池を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、請求項1の発明は、正極、負極、その両極間に介装されたセパレーター、非水溶媒と溶質とからなる非水電解液、及びこれらが収納されている容器で構成される非

水系二次電池において、該非水電解液は0.1重量%以上のビニレンカーボネートを電池作製後の最初の充電前の状態で含み、且つ、電池容器内に二酸化炭素を封入していることを特徴とする非水系二次電池、を提供する。

【0006】非水電解液に用いられる非水溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート等の環状カーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の鎖状カーボネート、γ-ブチロラクトン等の環状エステル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル等の鎖状エステル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等の環状エーテル、1,2-ジメトキシエタン等の鎖状エーテルが挙げられ、これらが単独もしくは混合されて用いられる。

【0007】非水電解液に用いられる溶質としては、例えば、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiI 、 LiBr 、 LiCl 、 LiAlCl_4 、 LiHF_2 、 LiSCN 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{CLi}$ 、 $(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 等が挙げられ、これらが単独もしくは混合されて用いられる。溶質濃度としては、0.1～3.0mol/リットルの範囲で選ばれるが、0.5～2.0mol/リットルの範囲が好ましい。

【0008】ビニレンカーボネートは、非水電解液の重量に対して0.1重量%以上含まれることが好ましい。0.1重量%未満ではサイクル特性だけでなく、放電保存特性の向上が充分ではない。さらに好ましいビニレンカーボネートの含有量は1～3重量%である。二酸化炭素 CO_2 の電池容器内への封入方法としては、 CO_2 をバブリングすることにより溶解させた電解液を使用するという方法が挙げられる。また、他の方法としては、封口前電池缶を入れた箱内をほぼ真空状態にした後電池缶内に電解液を注液し、その後 CO_2 で箱内を満たし、ある時間経過後に電池缶を封口するという方法や、封口前電池缶を入れた箱内をほぼ真空状態にした後 CO_2 で箱内を満たし、その後電池缶内に電解液を注液し、ある時間経過後に電池缶を封口するという方法が挙げられる。

【0009】請求項2の発明は、該非水溶媒はγ-ブチロラクトンを60体積%以上含み、且つ、該溶質は少なくともテトラフルオロホウ酸リチウムを含む1種以上のリチウム塩であることを特徴とする請求項1記載の非水系二次電池、を提供する。γ-ブチロラクトンは高沸点であるため安全性に優れ、高誘電率、低粘度を兼ね備えた性質を有し、電解液溶媒として好ましい。本発明の電池における電解液溶媒全体に占めるγ-ブチロラクトンの割合は、その下限として好ましくは60体積%以上である。また、γ-ブチロラクトンの割合の上限は100%である。電解液の溶媒成分においてγ-ブチロラクトンの含量が高いことは、この電解液を用いた電池とし

て、高容量、良好なサイクル特性だけでなく低温充放電、急速充放電などに優れた電池特性を示すため好ましいものとなる。

【0010】該溶質は、テトラフルオロホウ酸リチウム（以下、 LiBF_4 とする）単独でも構わないが、 LiBF_4 に他の溶質が混合された例として、ヘキサフルオロリン酸リチウム（以下、 LiPF_6 とする）が50モル%以下の量含まれる、という場合が挙げられる。

【0011】請求項3の発明は、電池作成後の最初の充電から60日以内に、3.9～4.2Vのある電圧値で1日～3週間の期間放置しておくことを特徴とする請求項1または2記載の非水系二次電池、を提供する。

【0012】これに関しては、電池作製後の最初の充電時に、ある一定電流値で3.9～4.2Vのある電圧値まで充電し、さらにその電圧値を保持したまま電流値が0～10mAの範囲になるまで充電を続けた後電流を停止し、その状態で1日～3週間の期間放置しておく、という方法が好ましい例として挙げられる。特に、電池作成後の最初の充電から30日以内に、1週間～2週間の期間放置しておくことが好ましい。

【0013】また、電池作製後の最初の充電より後の充電時に行なっても構わない。例えば、前記のように充電を行った後に、ある一定電流値で3.0V～3.9Vのある電圧値に達するまで放電して電流を停止し、その後再び前記のように充電を行った後に放置する、という方法がある。このときの充電雰囲気および放置雰囲気の温度は20～60℃であることが好ましい。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の実施形態である非水系電解液を使用したリチウムイオン二次電池について以下に説明する。リチウムイオン二次電池に用いられる正極活物質としては、リチウムをイオン状態で収蔵・放出可能な $\text{Li}_x\text{M}'_{1-x}\text{M}''_y\text{O}_2$ ($0 < x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, M' 及び M'' はCr, Mn, Fe, Co, Niから選ばれる少なくとも一種の元素)、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x}\text{M}_y\text{O}_4$ ($0 < x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, MはLi, Al, Cr, Fe, Co, Ni, Gaから選ばれる少なくとも一種の元素)等のリチウム複合金属酸化物が挙げられる。

【0015】リチウムイオン二次電池に用いられる負極活物質としては、リチウムをイオン状態で収蔵・放出可能な、コークス、グラファイト、非晶質カーボン等の炭素質材料、Si, Ge, Sn, Pb, Al, In, Zn等の元素を含むアモルファス金属酸化物及びアモルファス合金等が挙げられる。上記電極活物質をバインダーおよび溶媒と混合してスラリー化し、集電体上に塗布後乾燥させて電極としている。バインダーの例としては、ラテックス（例えば、スチレン-ブタジエン共重合体ラテックス、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体ラテックス、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ラテ

ックス）、セルロース誘導体（例えば、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩及びアンモニウム塩）、フッ素ゴム（例えば、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとテトラフルオロエチレンとの共重合体）やフッ素樹脂（例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体、フッ化ビニリデンとクロトリフルオロエチレンの共重合体）などが挙げられる。溶媒の例としては、酢酸エチル、2-エトキシエタノール（エチレングリコールモノエチルエーテル）、N-メチルピロリドン（NMP）、N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルスルフォキシド（DMSO）、テトラヒドロフラン（THF）、水等が挙げられる。集電体の例としては、正極においては、Al, Ti, ステンレススチール等の10～50μm程度の厚みの金属製箔あるいはメッシュ等が用いられるが、特にAl製の金属製箔あるいはメッシュ等を用いることが好ましい。負極においては、Cu, Ni, ステンレススチール等の10～50μm程度の厚みの金属製箔あるいはメッシュ等が用いられるが、特にCu製の金属製箔あるいはメッシュ等を用いることが好ましい。

【0016】リチウムイオン二次電池に用いられるセパレーターとしては、ポリエチレンおよびポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂製微多孔膜が挙げられる。加えて、セパレーターは電極上に固定されたバインダーを含む絶縁性物質粒子の集合体層であってもよい。絶縁性物質粒子としては、以下に示すような無機物であってもよいし、有機物であってもよい。無機物としては、例えば、 Li_2O , BeO , B_2O_3 , Na_2O , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 , K_2O , CaO , TiO_2 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , ZnO , ZrO_2 , BaO 等の酸化物、一般的にアルミノケイ酸塩に代表されるゼオライトと呼ばれる結晶物質、BN, AlN , Si_3N_4 , Ba_3N_2 等の窒化物、炭化ケイ素（SiC）、 MgCO_3 , CaCO_3 等の炭酸塩、 CaSO_4 , BaSO_4 等の硫酸塩、磁器の一種であるジルコン（ $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ ）、ムライト（ $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ）、ステアタイト（ $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ ）、フォステライト（ $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ ）、コージェライト（ $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ）等が挙げられる。

【0017】有機物としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸エステル、ポリテトラフルオロエチレン及びポリフッ化ビニリデン等のフッ素樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂、ケイ素樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエチレンオキサ이드及びポリプロピレンオキサイド等のポリエーテル樹脂、エポキシ樹

脂、アセタール樹脂、AS樹脂、ABS樹脂等の樹脂粒子が挙げられる。以上の絶縁性物質粒子のうち、無機物粒子が好ましく、特に酸化物粒子が好ましい。

【0018】絶縁性物質粒子の集合体層を形成する方法としては、絶縁性物質粒子とバインダーとを溶媒に分散し、これを絶縁性物質粒子集合体層を形成する面に塗布した後、溶媒を蒸発させる方法がある。この場合に使用可能なバインダーとしては、ラテックス（例えば、スチレン-ブタジエン共重合体ラテックス、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体ラテックス、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ラテックス）、セルロース誘導体（例えば、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩及びアンモニウム塩）、フッ素ゴム（例えば、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとテトラフルオロエチレンとの共重合体）やフッ素樹脂（例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体、フッ化ビニリデンとクロロトリフルオロエチレンの共重合体）などが挙げられる。これらのうち、フッ素ゴムやフッ素樹脂等のフッ素系バインダーが好ましい。溶媒としては、酢酸エチル、2-エトキシエタノール（エチレングリコールモノエチルエーテル）、N-メチルピロリドン（NMP）、N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルスルフォキシド（DMSO）、テトラヒドロフラン（THF）、水等が挙げられる。

【0019】絶縁性物質粒子の集合体層中のバインダー量は、体積比で絶縁性物質粒子の1/500~3/5となるようにすることが好ましく、より好ましくは1/500~1/2、さらに好ましくは1/500~1/5である。以下に本発明の実施形態について実施例を挙げてさらに説明する。

【0020】

【実施例1】まず、電池材料作製方法について説明する。

【正極】 活物質としてリチウムコバルト複合酸化物 LiCoO_2 を100重量部、導電剤としてリン片状グラファイトとアセチレンブラックをそれぞれ2.5重量部、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン（PVDF）3.5重量部をN-メチルピロリドン（NMP）中に分散させてスラリーを調製する。このスラリーを正極集電体としての厚さ20 μm のアルミニウム箔の両面にダイコーターで塗布し、130℃で3分間乾燥後、ロールプレス機で圧縮成形する。このとき、正極の活物質目付量は250 g/m^2 、活物質かさ密度は3.00 g/cm^3 になるようにする。これを幅40mmに切断して帯状にする。

【0021】【負極】 活物質としてグラファイト化したメソフェーズピッチカーボンファーバー（MCF）90重量部とリン片状グラファイト10重量部、バインダーとしてカルボキシメチルセルロースのアンモニウム塩

1.4重量部とスチレン-ブタジエン共重合体ラテックス1.8重量部を精製水中に分散させてスラリーを調製する。このスラリーを負極集電体としての厚さ12 μm 銅箔の両面にダイコーターで塗布し、120℃で3分間乾燥後、ロールプレス機で圧縮成形する。このとき、負極の活物質目付量は106 g/m^2 、活物質かさ密度は1.35 g/cm^3 になるようにする。これを幅42mmに切断して帯状にする。

【0022】【非水電解液】 γ -ブチロラクトンとエチレンカーボネートが80:20の体積比で混合されている溶媒に、溶質として LiBF_4 を濃度1.5mol/リットルとなるように溶解させ、さらにビニレンカーボネートを2.0重量%添加することにより調製する。そして、この電解液中に100ml当り1リットル/分の流量で CO_2 をバブリングして溶解させる。次に、電池作製方法について説明する。

【0023】上記の帯状正極と帯状負極及び厚さ25 μm 、幅44mmのポリエチレン製微多孔膜セパレーターを、帯状負極、セパレーター、帯状正極、セパレーターの順に重ね、正極が負極からはみ出さないように、負極がセパレーターからはみ出さないようにして、渦巻状に複数回捲回することで電極板積層体を作製する。この電極板積層体を平板状にプレス後、アルミニウム製容器に収納し、アルミニウム製リードを正極集電体から導出して電池蓋に、ニッケル製リードを負極集電体から導出して電池蓋の負極端子に溶接する。さらにこの容器内に前記した非水電解液を注入し封口する。こうして作製されるリチウムイオン二次電池は、縦6.3mm、横30mm、高さ48mmの大きさで、公称放電容量は620mAhである。電池内の活物質量は、正極：約4.9g（=約0.05mol）、負極：約2.3gである。

【0024】このようにして作製した電池を以下の条件で評価した。25℃雰囲気下、310mA（0.5C）の電流値で電池電圧4.2Vまで充電し、さらに4.2Vを保持するようにして電流値を310mAから絞り始めるという方法で、合計6時間電池作製後の最初の充電を行った。充電終了直前の電流値はほぼ0の値となっていた。そして、25℃雰囲気下で2週間放置した。その後、25℃雰囲気下、620mAの電流値で電池電圧4.2Vまで充電し、さらに4.2Vを保持するようにして電流値を620mAから絞り始めるという方法で、合計3時間充電を行い、そして620mAの電流値で電池電圧3.0Vまで放電するというサイクルを500回繰り返した。

【0025】また、別の電池を用いて、電池電圧3.0Vまで放電した後に65℃の恒温槽中にて保存を行い、開回路電圧の変化を調べた。

【0026】

【実施例2】電解液中にビニレンカーボネートを0.1重量%添加する、ということ以外は実施例1と同様にし

た。

【0027】

【実施例3】電解液中にビニレンカーボネートを1.0重量%添加する、ということ以外は実施例1と同様にした。

【0028】

【実施例4】電解液中にビニレンカーボネートを3.0重量%添加する、ということ以外は実施例1と同様にした。

【0029】

【実施例5】電解液中にビニレンカーボネートを5.0重量%添加する、ということ以外は実施例1と同様にした。

【0030】

【実施例6】電解液中にビニレンカーボネートを6.0

重量%添加する、ということ以外は実施例1と同様にした。

【0031】

【比較例1】電解液中にビニレンカーボネートを添加しない、ということ以外は実施例1と同様にした。

【0032】

【比較例2】電解液中にCO₂を溶解させない、ということ以外は実施例1と同様にした。

【0033】

10 【比較例3】電解液中にビニレンカーボネートを添加しない、及び電解液中にCO₂を溶解させない、ということ以外は実施例1と同様にした。上記評価の結果を表1に示す。

【0034】

【表1】

	CO ₂ 有無	ビニレンカーボネート量(重量%)	容量保持率 500CY(%)	開回路電圧が2.0V 以下になるまでの日数
実施例1	有	2.0	92	19日
実施例2	有	0.1	88	17日
実施例3	有	1.0	91	18日
実施例4	有	3.0	92	19日
実施例5	有	5.0	90	18日
実施例6	有	6.0	89	18日
比較例1	有	0	85	7日
比較例2	無	2.0	74	16日
比較例3	無	0	51	6日

【0035】ビニレンカーボネートを添加し、且つCO₂を封入することにより、放電保存特性とサイクル特性両方の向上が見られる。

【0036】

【実施例7】電池作製後の最初の充電時の充電電圧を4.1Vとする、ということ以外は実施例1と同様にする。

【0037】

【実施例8】電池作製後の最初の充電時の充電電圧を4.0Vとする、ということ以外は実施例1と同様にする。

【0038】

【実施例9】電池作製後の最初の充電時の充電電圧を

3.9Vとする、ということ以外は実施例1と同様にする。

30 【0039】

【比較例4】電池作製後の最初の充電時の充電電圧を4.3Vとする、ということ以外は実施例1と同様にする。

【0040】

【比較例5】電池作製後の最初の充電時の充電電圧を3.8Vとする、ということ以外は実施例1と同様にする。上記評価の結果を表2に示す。

【0041】

【表2】

	最初の充電時の充電電圧 (V)	容量保持率 500CY 時 (%)
実施例1	4.2	92
実施例7	4.1	92
実施例8	4.0	90
実施例9	3.9	88
比較例4	4.3	71
比較例5	3.8	66

【0042】電池作製後の最初の充電時の充電電圧が 3.9V～4.2V の時、500 サイクル終了時の放電容量保持率に優れるということがわかる。

【0043】

【実施例 10】電池作製後の最初の充電後の放置期間を 1 日とする、ということ以外は実施例 1 と同様にする。

【0044】

【実施例 11】電池作製後の最初の充電後の放置期間を 1 週間とする、ということ以外は実施例 1 と同様にする。

【0045】

【実施例 12】電池作製後の最初の充電後の放置期間を

3 週間とする、ということ以外は実施例 1 と同様にする。

【0046】

【比較例 6】電池作製後の最初の充電後に放置期間は設けない、ということ以外は実施例 1 と同様にする。

【0047】

【比較例 7】電池作製後の最初の充電後の放置期間を 30 日とする、ということ以外は実施例 1 と同様にする。上記評価の結果を表 3 に示す。

10

【0048】

【表 3】

	最初の充電後の放置期間	容量保持率 500CY 時 (%)
実施例 1	2 週間	92
実施例 10	1 日	85
実施例 11	1 週間	91
実施例 12	3 週間	88
比較例 6	0 日	76
比較例 7	30 日	82

【0049】電池作製後の最初の充電後の放置期間を 1 日～3 週間としたとき、500 サイクル終了時の放電容量保持率に優れるということがわかる。

【0050】

【発明の効果】本発明によれば、サイクル特性と放電保存特性とを同時に飛躍的に向上させた非水系二次電池が作製できる。

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2001307771 A**

(43) Date of publication of application: **02.11.01**

(51) Int. Cl

H01M 10/40

(21) Application number: **2000121288**

(22) Date of filing: **21.04.00**

(71) Applicant: **ASAHI KASEI CORP**

(72) Inventor: **MISAO TAKASHI
OKI SHUNSUKE**

(54) NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous secondary battery having greatly improved cycle characteristics and discharge/storage characteristics at the same time.

SOLUTION: The nonaqueous electrolyte contains 0.1 wt.% of vinylene carbonate in the condition of the battery before first charged after produced, while filling a battery case with carbon dioxide.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO